

化学测量过程中信息流的传递

康韶宇* 徐振阳 黄超然

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 结合分析化学课程学习与文献研究心得, 对化学测量过程中信息流传递及其包含的哲学思想进行简要的讨论, 旨在帮助本科学生在学习分析化学课程时能发现各种分析方法之间的本质联系, 以对分析化学知识体系有较为系统的理解与掌握。

关键词: 信息流; 分子识别与信号激励; 信号传导; 信息显化; 分析化学信息理论

中图分类号: G64; O6

The Transmission of Information Flow in Chemical Analysis

KANG Shao-Yu* XU Zhen-Yang HUANG Chao-Ran

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Based on the experience of analytical chemistry courses and literature research, this paper briefly discusses about information flow and philosophical ideas involved in the process of chemical analysis, which aims to help undergraduates to discover the intrinsic relationship between analytical methods as well as develop a systematic understanding of analytical chemistry.

Key Words: Information flow; Molecular recognition and signal excitation; Signal transduction; Information explicit; Analytical chemistry information theory

1 引言

分析化学是一门发展并运用各种方法、仪器及策略以在时空的维度里获得有关物质组成及性质信息的一门科学^[1]。分析化学作为化学中的信息科学, 研究信息流的收集、传递及处理是分析化学的核心及发展方向。分析方法的建立, 是基于待测物质的某种内在属性^[2]对外界作用力(激励元)的识别响应。识别响应以某种信号传导出来, 通过对传导出的信号的测量, 便可获得待测物质与之对应的内在属性的信息^[3]。在化学测量中, 样品的信息通过转化以信号的形式表达出来, 信息流便从样品传递给检测系统^[2]。所有的分析方法都可以化归为测量过程中信息流的传递这一基本问题与基本模型。

2 信息流的传递过程

2.1 化学测量过程中的信息流

诺伯特·维纳认为, 信息、物质与能量是客观世界的三大构成要素^[4]。信息是事物的存在方式和运动状态的记录, 信息的获得可以认为是系统不确定度的减少。信息流广义上指在空间和时间上向同一方向运动过程中的一组信息, 他们有共同的信息源和信息的接收者。而狭义上指的是信息按照一定

*通讯作者, 2015级本科生, Email: 1045122141@qq.com

基金资助: 国家基础科学人才培养基金(J1310024)

要求通过一定渠道进行的信息传递运动^[5]。信息的传递过程涉及信息收集、信息处理以及信息传递。

化学信息是指利用科学的原理和方法通过测量得到的化学成分的相关信息,如物质的物理、化学性质,物质中各成分的定性、定量以及结构信息,分子间的相互作用信息(包括化学反应信息)等^[6]。分析化学涉及的对象正是与物质和能量相关的化学信息。俞汝勤院士认为分析过程与传统通信处理信息的过程很相似,其比较如图1所示。其中分析方法或仪器是一个“编码器”^[2],而解码过程则是将已编码的分析信息(色谱、光谱、滴定曲线等),借校正函数、数据库、模式识别程序等解码,得出关于试样成分与结构的化学信息^[7]。所以化学测量过程中信息流的传递指的是化学信息流从信息源发出,通过一定的媒介和信息渠道传输给接收者的过程。化学测量过程中信息流的传递包括识别与信号激励、信号传导、信号检测与处理这三个内容。

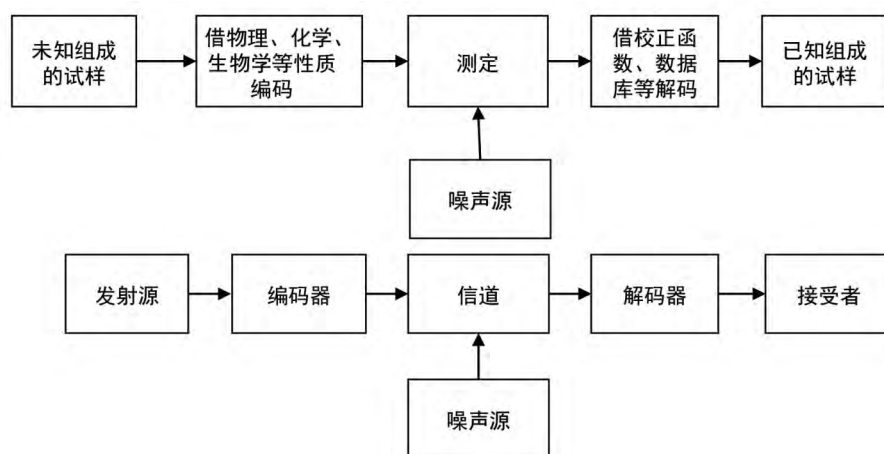


图1 分析过程与通信处理信息的过程的比较^[6]

从认识论的角度而言,样品具有本体层次的属性信息源(隐信息)。隐信息的全部或者部分通过测量过程中信息流的传递,将信息传递给“解码器”(信号处理系统),从而得到认识层次的知识信息(显信息),信息的接收者通过显信息映射得到样品的部分的隐信息,即通过测量得到的信号推断得到原样品的部分化学信息。对于同一个待测物质而言,不同分析方法的区别可以认为是由识别模式的不同而引起的信息流传递的具体内容以及途径的不同。

2.1.1 识别与信号激励

信号的激励是指待测样品的某种内在属性对外界作用力(激励元)作出的识别响应。识别具有差异性,不同的属性对同一作用力的响应可能不同,同一属性对不同作用力的响应也可能不同。当外界作用力只与某一种或某一类属性相作用,则称为识别的特异性。识别的差异性或者特异性取决于识别的两个关键原则,即识别的互补性和预组织^[8],这是构成识别差异性或者特异性的基础。而分析方法的选择性正是基于识别的差异性和识别的特异性。

如果从发生识别反应的角度看,激励元(外加作用力或者对待测体系的微扰)可以被认为是识别反应中的识别子^[9],识别子应该是指其内在属性与待测样品中的某种内在属性能够互补并且其属性互补过程中或者互补的结果能够诱导产生特定的信号的物质或者相互作用。识别的过程往往引起体系的电学性质、光学性质及构象的改变,甚至发生化学变化,这些变化意味着样品信息的表达、存储、传递及处理。Skoog等^[2]认为识别响应的强度由基本物理化学定律决定,而其识别响应出的信号包含在激励元与待测样品的相互作用过程中。

基于识别的过程与识别的实质,将识别的模式大致分为状态识别和过程识别,如图2所示。

状态识别是指识别子与样品内在属性发生属性互补的结果诱导信号的产生的一种识别模式，其实是激励元对样品的某种内在属性的状态进行识别。根据状态识别的激励元的类型，可将状态识别分为化学识别、物理识别以及生物识别^[10]。

过程识别是指识别子与样品内在属性发生属性互补的过程诱导信号的产生的一种识别模式，其实是激励元对样品的某种内在属性的状态进行的连续识别，通常过程识别是一个随时间累积变化的识别过程，状态识别与过程识别的区别类似于数轴上点与线段的区别。

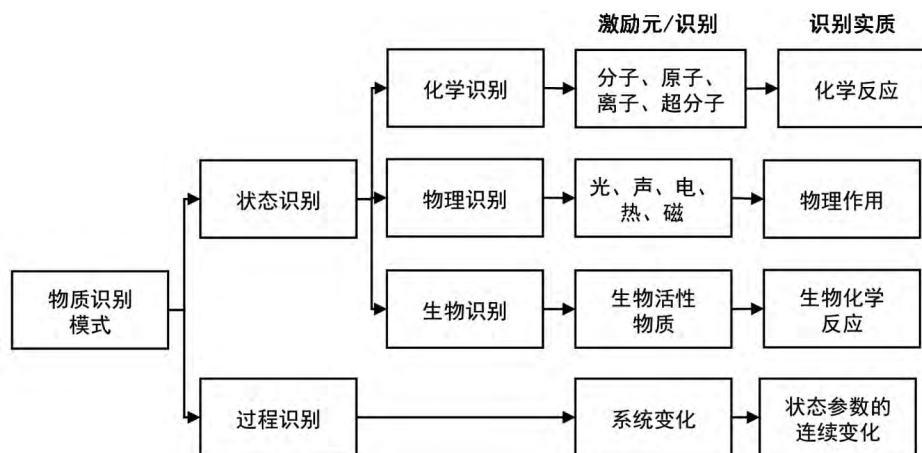


图2 识别的模式及分类

2.1.2 信号传导

信号的传导是指将激励元作用下识别反应产生的初级信号通过转换并传递给检测系统的过程，起“信道”的作用，其示意图如图3所示。在信号传导中信息从样品(本体层次属性信息，隐信息)流向信息处理装置(认识层次知识信息，显信息)，因此信号传导在传递信息的同时起到了信息预显化的作用。简单说，就是将初级信号通过信号转换平台按照一定规律转化成更容易表征、传输和处理的次级信号，并将输出信号传递给检测系统。在信号传导过程中，可能经历多次的信号转换并伴随着信号的耦合与放大。在实际测量中，通常利用传感器将非电量信号转化成易于传输、处理和显示的电量信号。

同一激励元对样品的识别有时并不是唯一的。在多数情况下，初级识别与次级或多级识别的耦合的信号传导过程可选择性放大或衰减初级信号以达到消除干扰信号的目的^[10]。

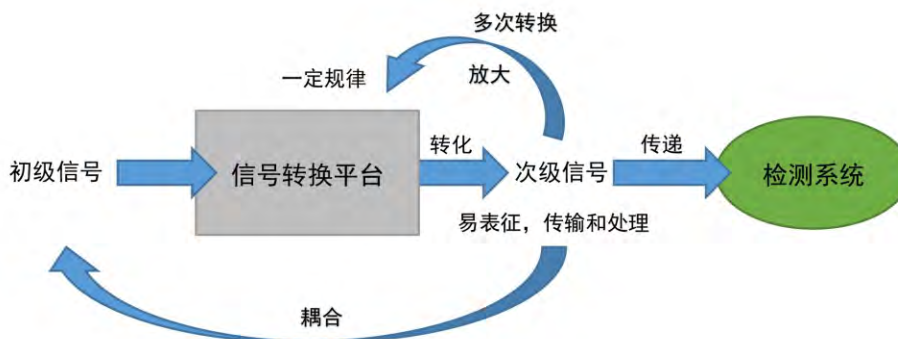


图3 信号传导示意图

2.2 化学测量中信息流的传递过程模式图

如图4所示, 基于识别的信号激励与信号传导是一切分析方法的最基本模式。

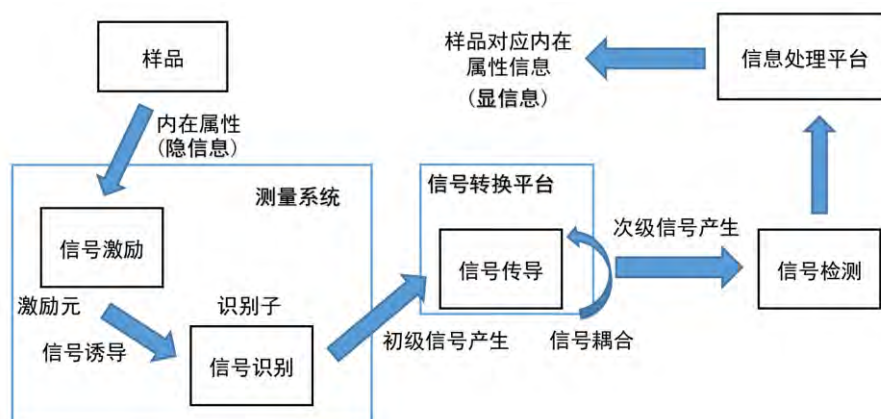


图4 信息流传递过程

2.3 分析方法之间的内在联系

从分析化学的信息理论角度分析, 分析方法可以认为是信息流从样品信息源传递到信息接收者的具体途径, 不同分析方法的区别可以认为是信息流传递的具体内容以及途径的不同。简单理解为, 同一样品内在属性的多样化引起激励元以及信号传导方式选择的多样化, 进而导致信号检测方式的多样化。虽然信息流传递的具体途径不同, 但是其传递的模式是相同的, 即通过识别与信号激励-信号传导-信号检测与处理这三个步骤, 最终得到的显信息都能映射反映出原样品的部分隐信息。

例如, 所有滴定分析法的基本思路是相同的, 其核心是利用已知的标准物质与待测物发生定量的化学反应, 并根据化学计量关系进行计算。各种滴定方法之间的主要差异在于化学反应的不同, 以及由此产生的试剂性质和实验条件差异^[11]。从分析化学的信息理论可以认为滴定分析法是由于选择的化学激励元(识别子)的不同而引起的信息流的传递途径和具体内容不同, 但是由于其识别模式都是化学识别, 其识别过程必须满足化学计量关系, 而且由于经典的滴定分析法终点的判断基本上都是利用目视判断颜色的变化来指示识别反应的终点, 也就是信号检测基本上都是基于光的次级物理识别信号, 因此滴定分析法在内涵上既相似又有所差别。

3 从分析化学信息流传递理论理解测量参量

基于对分析化学信息流传递理论的理解, 信息的获得可以认为是体系的不确定度的减少, 因此建立对定性分析、定量分析结果的统一评价需要研究如何从数量上来估价“不确定性”的问题。Shannon定义信息熵为 H_k , 对于离散型的随机变量, 其表达式为:

$$H_k(P_1, P_2, \dots, P_k) = -\sum_{i=1}^k P_i \log P_i$$

其中 P_i 为离散型随机变量 K_i 对应的概率。

而对于连续型随机变量, 信息熵的表达式为:

$$H(x) = -\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} P(x) \log P(x) dx$$

其中 $P(x)$ 为概率密度函数。Shannon熵反映体系的不确定度。因此, 在一次化学测量中其所获得的信息量为信息熵的差值^[12]。

$$\Delta S = \Delta H(x)$$

分析化学家的研究在于为物质的每一种内在属性找到能够满足识别的选择性和灵敏度要求的激励元, 发展满足信号测量的灵敏、准确、快速、高通量、自动化要求的检测技术^[2]。因此评价一个分析方法可以在确保准确度的前提下从选择性以及灵敏度方面进行简单的评价。

分析方法的灵敏度是指该方法对单位浓度或单位量待测物质变化所致的响应量变化程度, 由于分析方法可以认为是信息流从样品信息源传递到信息接收者的具体途径, 因此其灵敏度应该由“编码器”(识别-信号激励)“信道”(信号传导)以及“解码器”(信号检测与处理)三个方面的灵敏度构成。识别反应的灵敏度是指识别子在激励元下产生单位信号时所需要的最小底物浓度, 其大小受识别反应的动力学和热力学影响, 可以看出, 产生单位信号时所需要的最小底物浓度越小, 则识别反应的灵敏度就越高。而信号传导的灵敏度应由两部分进行衡量, 一部分是在稳定条件下输出信号的变化量与输入信号的变化量之比 S_t , 另一部分是信号传导的分辨力 S_c , 即信号转换平台所能检测到的最小输入信号变化。

$$S_t = \frac{\Delta S_{\text{输出}}}{\Delta S_{\text{输入}}}$$

$$S_c = \Delta S_{\text{输入 min}}$$

分析方法的选择性主要受到识别反应的选择性影响, 识别的差异性越大, 专一性越好, 则分析方法的选择性就越好。

4 案例分析

以下以厦门大学杨朝勇教授课题组的最新研究成果为例^[13], 分析其如何通过构建新型信号传导模式实现信号传导的耦合放大与检测的便捷化。

这是一种基于酶联免疫吸附测试法(ELISA)的特异性识别与商品化气压计的便携快捷, 结合铂纳米颗粒催化过氧化氢分解产气反应的放大效应, 对肿瘤标志物PSA(前列腺特异性抗原)、病毒生物标志物H5N1以及C反应蛋白(CRP)等靶标实现特异性高灵敏度检测的新型传感器(PASS-ELISA或PLISA)。其原理如图5所示, 待测抗原被固定化捕获抗体捕获后, 进一步与催化剂标记的抗体形成抗体-抗原-抗体三明治, 三明治上的催化剂催化底物分解生成气体, 经便携式气压计进行测量。在一定

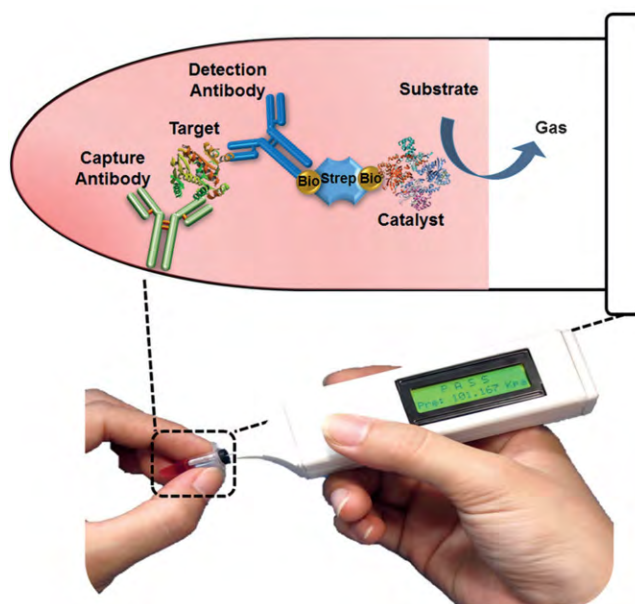


图5 PLISA的工作原理示意图^[13]

实验条件下, 所测得气压信号与待测抗原浓度成正比。

从化学信息流传递的角度分析, 样品中的目标抗原作为待检测物质, 其内在属性是能够与捕获抗体与标记抗体发生特异免疫反应而被抗体特异性识别。在这里抗体既是识别子也是信号激励元。目标抗原的浓度信息以标记在三明治上的催化剂浓度传导出。催化剂的表面结构以及电子结构识别反应底物导致其分解产气反应加快, 形成气压变化信号, 气压计通过压电转换器进行力学信号向电信号的转换即又发生了一次信号传导。电信号通过信息检测及处理系统还原得到原样品中的目标抗原的浓度信息, 最终达到信息显化的目的。

这个体系的开放还在于可以根据已积累的无机化学、有机化学、生物化学、物理学、电子学的知识构建新的信号传导模式^[9]。基于酶联免疫吸附测试法的生物化学识别反应, 根据所选择的底物的类型可以发展不同的分析方法: 利用产气反应放大信号结合气压计可以实现高灵敏的便携式检测, 而利用颜色的变化结合分光光度法或比色法可以实现定量或半定量分析, 甚至还能够将目标抗原的浓度信息转换为荧光信号进行检测。随着知识的积累, 体系的进一步拓展构建完全有可能超脱现有分析方法与技术的局限从而创造出新的分析方法。

5 结 语

化学测量过程中信息流的传递体现了一种转化与化归的哲学思想。样品所蕴含的信息通过转化以信号的形式表达出来, 信息流便从样品传递给检测系统。而所有的分析方法都可以化归为化学测量过程中信息流如何传递这一基本问题与基本模型。因此了解化学测量过程中信息流的传递对复杂的分析过程的理解和设计新的分析方法有着巨大的帮助。

参 考 文 献

- [1] Kellner, R.; Mermet, I. M.; Otto, M.; Widmer, H. M. *Analytical Chemistry*, 1st ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [2] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principle of Instrumental Analysis*, 6th ed.; Thomson: USA, 2006; pp 1-6.
- [3] 郭祥群. 中国大学教学, **2009**, No. 1, 32.
- [4] 维纳, N. 控制论或关于在动物和机器中控制和通信的科学. 第2版. 北京: 科学出版社, 2009.
- [5] 王世伟, 惠志斌. 信息安全辞典. 上海: 上海辞书出版社, 2013: 5.
- [6] 陈 泓, 曹庆文, 李梦龙. 化学研究与应用, **2004**, No. 3, 453.
- [7] 俞汝勤. 分析化学, **1984**, No. 7, 634.
- [8] Lehn, J. M. 超分子化学. 概念和展望. 沈兴海等, 译. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- [9] 郭祥群. 大学化学, **2008**, No. 5, 7.
- [10] 郭祥群. 研讨专题三 化学测量的信号激励与信号传感. [2017-02-15]. http://course.xmu.edu.cn/meol/common/script/preview/download_preview.jsp?fileid=30443&resid=9491&lid=11153.
- [11] 严 军. 大众科技, **2016**, No. 5, 120.
- [12] Shannon, C. E. *Bell System Technical Journal* **1948**, 27 (3), 379.
- [13] Zhu, Z.; Guan, Z.; Liu, D.; Jia, S.; Li, J.; Lei, Z.; Lin, S.; Ji, T.; Tian, Z.; Yang, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10448.